

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

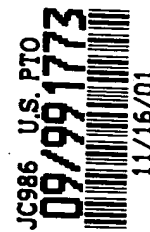
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 SEP 2001

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

BEST AVAILABLE COPY

Martine PLANCHE

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Anne Robert

Pascale Tardieu

Sylvette Maisonnier

Jean-Paul Cano

Group Art Unit: Unknown

Examiner: Unknown

Atty. Dkt. No.: ESSR:057US

Serial No.: Unassigned

Filed: Concurrently Herewith

For: PROCESS FOR OBTAINING A
PHOTOCHROMIC LATEX

EXPRESS MAIL MAILING LABEL

NUMBER EL 780049049 US

DATE OF DEPOSIT November 16, 2001

**SUBMISSION OF FOREIGN PRIORITY DOCUMENT AND
CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY PURSUANT TO 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

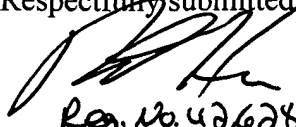
Pursuant to 35 U.S.C. 119 and 37 C.F.R. 1.55, request is hereby made to accord this application the benefit of the filing date of corresponding foreign application, French Patent Application No. 00/14903 filed 17 November 2000. A certified copy of the aforementioned French Patent Application is provided herewith.

While it is believed that no fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 to 1.21 are occasioned by the filing of this request, should the Commissioner determine otherwise, the Commissioner is hereby

THIS PAGE BLANK (USPTO)

authorized to deduct said fees from Fulbright & Jaworski Deposit Account No. 50-1212/10111335/MBW.

Respectfully submitted,


Reg. No. 42628

For Mark B. Wilson
Reg. No. 37,259
Attorney for Applicant

FULBRIGHT & JAWORSKI L.L.P.
600 Congress Avenue, Suite 2400
Austin, Texas 78701
512.536.3035 (voice)
512.536.4598 (fax)

Date: November 16, 2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

26bis, rue de Saint-Petersbourg

Code de la propriété intellectuelle-livreVI

75000 Paris Cedex 08

Téléphone: 01.42.94.63.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

| | |
|---|--|
| 0014903 | |
| DATE DE REMISE DES PIÈCES N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL DÉPARTEMENT DE DÉPÔT DATE DE DÉPÔT 17 NOV. 2000 | Alain CATHERINE 7, rue de Madrid 75008 PARIS France |
| Vos références pour ce dossier: FR63080M | |

| | | | |
|--|--|---|-----------|
| 1 NATURE DE LA DEMANDE | | | |
| Demande de brevet | | | |
| 2 TITRE DE L'INVENTION | | | |
| | | PROCÉDE D'OBTENTION D'UN LATEX PHOTOCHROMIQUE | |
| 3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE | | Pays ou organisation Date N° | |
| 4-1 DEMANDEUR | | | |
| Nom Rue Code postal et ville Pays Nationalité Forme juridique | | ESSILOR INTERNATIONAL - COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE 147, rue de Paris 94227 CHARENTON CEDEX France France Société anonyme | |
| 5A MANDATAIRE | | | |
| Nom Prénom Qualité Cabinet ou Société Rue Code postal et ville N° de téléphone N° de télécopie Courrier électronique | | CATHERINE Alain CPI: bm [92-1045 i] CABINET HARLE ET PHELIP 7, rue de Madrid 75008 PARIS 0153046464 0153046400 cabinet@harle.fr | |
| 6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS | | Fichier électronique Pages Détails | |
| Description | | 63080m.doc | 13 |
| Revendications | | 63080m.doc | 2 12 |
| Abrégé | | 63080m.doc | 1 |
| Listage de séquences | | | |
| Rapport de recherche | | | |
| Chèque | | | 0819287 |
| 7 RAPPORT DE RECHERCHE | | | |
| Etablissement immédiat | | | |

| 8 REDEVANCES JOINTES | Devise | Taux | Quantité | Montant à payer |
|---|--------|----------|----------|-----------------|
| 062 Dépôt | FRF | 250.00 | 1.00 | 250.00 |
| 063 Rapport de recherche (R.R.) | FRF | 2 100.00 | 1.00 | 2 100.00 |
| 068 Revendication à partir de la 11ème | FRF | 115.00 | 2.00 | 230.00 |
| Total à acquitter | FRF | | | 2 580.00 |
| 9 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE | | | | |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



CATHERINE Alain
C.P.I. bm (92-1045 i)
Cabinet HARLE ET PHELIP



BREVET D'INVENTION

Désignation de l'inventeur

| | |
|--|---|
| Vos références pour ce dossier | FR63080 |
| N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL | 0014903 |
| TITRE DE L'INVENTION | |
| | PROCEDE D'OBTENTION D'UN LATEX PHOTOCHROMIQUE |
| LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S): | |

| | |
|--------------------------------------|------------------------------|
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S): | |
| Inventeur 1 | |
| Nom | ROBERT |
| Prénoms | Anne |
| Rue | 23, rue Guynemer |
| Code postal et ville | 94440 VILLECRESNE |
| Société d'appartenance | |
| Inventeur 2 | |
| Nom | TARDIEU |
| Prénoms | Pascale |
| Rue | 7, rue Plichon |
| Code postal et ville | 75011 PARIS |
| Société d'appartenance | |
| Inventeur 3 | |
| Nom | MAISONNIER |
| Prénoms | Sylvette |
| Rue | 27, rue Nungesser et Coli |
| Code postal et ville | 95570 MOISSELLES |
| Société d'appartenance | |
| Inventeur 4 | |
| Nom | CANO |
| Prénoms | Jean-paul |
| Rue | 17, rue Aristide Briand |
| Code postal et ville | 94470 CHENNEVIERES SUR MARNE |
| Société d'appartenance | |

| | |
|---|--|
| DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE | |
|---|--|

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

CATHERINE Alain
C.P.I. bm (92-1045 i)
Cabinet HARLE ET PHELIP

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

| PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN | | | R.M.* | DATE DE LA CORRESPONDANCE | TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR |
|---|--------------|------------|-------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Modifiée(s) | Supprimée(s) | Ajoutée(s) | | | |
| 10 | | | | 27-12-2000 | 15 JAN. 2001 - V M |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

La présente invention concerne de manière générale un procédé d'obtention d'un latex photochromique, en particulier pour des applications dans le domaine optique et préférentiellement en optique ophtalmique.

5 Comme cela est bien connu, les latex sont des émulsions de polymères, en particulier des émulsions aqueuses.

Ces latex sont classiquement préparés par polymérisation en émulsion de monomères.

Typiquement, la polymérisation en émulsion nécessite
10 l'emploi d'au moins un monomère ou mélange de monomères, d'un tensio-actif ou mélange de tensio-actifs, et d'un initiateur ou amorceur de polymérisation. Le monomère ou le mélange de monomères est dispersé en gouttelettes à l'aide du tensio-actif ou mélange de tensio-actifs et d'une agitation avec un cisaillement
15 élevé. Les gouttelettes de monomère ont généralement un diamètre de 1 à 10 μm .

Les émulsions en latex obtenues par les procédés classiques ont pour inconvénients d'être instables, de manquer de reproductibilité et de présenter des variations de la taille des
20 particules.

Pour remédier à ces inconvénients, on a proposé d'ensemencer les gouttelettes de monomère avec des particules de polymère de taille et concentration connues. Les particules de semence, lorsqu'elles sont au contact des gouttelettes de
25 monomère, gonflent jusqu'à une taille d'équilibre. Une telle technique est décrite dans le brevet US-4,011,388.

Si cette technique d'ensemencement permet un réglage précis du nombre et de la dimension des particules, elle dépend de de la vitesse et du degré de gonflement des particules.

30 On a également proposé dans le brevet US-5,686,518 un procédé d'obtention de latex qui consiste à dissoudre un ou plusieurs polymères dans un monomère ou mélange de monomères éthyléniquement insaturés et à disperser la solution de polymère dans le monomère dans de l'eau et au moins un tensio-actif pour
35 obtenir une « miniémulsion » dont les gouttelettes ont un diamètre

moyen de 10 à 500 nm, puis à polymériser la « miniémulsion » pour obtenir le latex final.

L'utilisation de miniémulsions pour la polymérisation en émulsion est également décrite dans les documents FR-2.785.904, EP-852-239, US-5,569,716, US-5,653,965 et WO-98/50436.

Aucun des documents ne concerne la préparation d'un latex photochromique.

Les latex photochromiques sont classiquement obtenus en préparant une première solution comprenant le ou les monomères et le ou les composés photochromiques et un deuxième solution comprenant le milieu de dispersion, généralement de l'eau et un agent tensio-actif, en mélangeant les deux solutions avec une agitation vigoureuse pour obtenir une pré-émulsion. La pré-émulsion est alors transférée en une seule fois dans un réacteur et est dégazée sous azote avec agitation. A la fin du dégazage on introduit l'amorceur de polymérisation, généralement en solution dans un solvant (typiquement de l'eau), et on effectue la polymérisation à chaud pour obtenir le latex.

Le latex obtenu est alors grossièrement filtré sur tissus puis stocké à l'abri de la lumière.

Un tel procédé d'obtention d'un latex à propriétés photochromiques est décrit dans le document FR-2.790.264.

Outre les problèmes de stabilité évoqués précédemment, les latex photochromiques obtenus par le procédé classique présentent, lors de leur synthèse, une migration importante du ou des composés photochromiques dans la phase aqueuse entraînant une dégradation partielle ou complète des composés photochromiques dans le film de latex final. Par suite, les procédés classiques nécessitent l'emploi de quantités importantes de composés photochromiques coûteux pour tenir compte de ces pertes par migration.

L'invention a donc pour objet de fournir un procédé d'obtention de latex photochromique qui limite, voire supprime, la migration des composés photochromiques dans la phase aqueuse du latex, lors de sa synthèse.

Selon l'invention, le procédé d'obtention d'un latex photochromique comprend:

- 5 (1) la préparation d'un mélange comprenant au moins un monomère organique Z à groupement C=C, polymérisable par voie radicalaire, au moins un composé photochromique organique, au moins un agent tensio-actif, de l'eau et éventuellement un amorceur de polymérisation ;
- 10 (2) le traitement du mélange obtenu à l'étape (1) pour former une miniémulsion comprenant une phase organique dispersée sous forme de gouttelettes ayant un diamètre de 50 à 500 nm, de préférence 50 à 300 nm, dans une phase aqueuse;
- 15 (3) l'addition à la miniémulsion d'un amorceur de polymérisation, si celui-ci n'a pas été introduit à l'étape (1), ou d'une quantité supplémentaire d'amorceur par rapport à l'étape (1) ;
- (4) la polymérisation du mélange réactionnel obtenu à l'étape (3), et
- (5) la récupération du latex photochromique.

20 Dans une réalisation préférée du procédé de l'invention, on rajoute au mélange de l'étape (1) un agent de stabilisation de la miniémulsion.

De préférence, le mélange de l'étape (1) est obtenu en préparant séparément une solution A comprenant le ou les monomères, le ou les composés photochromiques et
25 éventuellement le ou les agents de stabilisation et une solution B comprenant l'eau et le ou les agents tensio-actifs, puis en réunissant les deux solutions A et B.

Le mélange des deux solutions A et B est alors traité, par exemple au moyen d'un microfluidiseur pour obtenir une
30 miniémulsion dont le diamètre des gouttelettes de la phase organique varie de 50 à 500 nm, de préférence de 50 à 300 nm et typiquement de l'ordre de 200 nm.

Le microfluidiseur est un émulsificateur par impact à haute pression. Un tel microfluidiseur est décrit dans le brevet US-
35 4,533,254 et est commercialisé par la société Microfluidics

Corporation in Naston, Massassuchets, USA. Un autre microfluidiseur est commercialisé par la société Stansted Fluid Power LTD. Brièvement, le dispositif consiste en une pompe haute pression et en une chambre d'interaction où l'émulsion se fait. Généralement, le mélange est passé une fois dans l'émulsificateur à une pression de 35 à 105 MPa.

La taille des gouttelettes variera en fonction de la composition du mélange, de la pression imposée et du nombre de passes dans l'émulsificateur.

Ainsi, avec une pression de 70 MPa, on a obtenu des miniémulsions selon l'invention ayant un diamètre de gouttelettes d'environ 200 nm.

La miniémulsion peut également être obtenue avec des dispositifs à ultrasons ou des agitateurs mécaniques du type de l'Ultraturax™.

La miniémulsion obtenue est alors généralement transférée directement dans un réacteur où elle est dégazée. Ce dégazage s'effectue en général sous azote, avec agitation et à une température qui peut aller de la température ambiante jusqu'à 90°C, de préférence à une température de 40 à 70°C.

Une fois le dégazage terminé, on ajoute directement dans ce réacteur un ou plusieurs amorceurs de polymérisation et on procède à la polymérisation du ou des monomères, sous agitation, et de préférence à une température supérieure à la température ambiante, généralement de 50 à 90°C.

Optionnellement, au cours de la polymérisation, on peut ajouter goutte à goutte une quantité mineure, généralement inférieure à 10%, préférentiellement inférieure à 5% en masse par rapport à la masse de monomère Z initiale, d'un ou plusieurs autres monomères polymérisables afin, par exemple, d'adapter les propriétés mécaniques des particules de latex.

La réaction de polymérisation est terminée lorsque le taux d'extrait sec de l'émulsion est stabilisé.

A ce stade, on peut incorporer au latex obtenu, et concomitamment avec un amorceur de polymérisation un ou

plusieurs autres monomères polymérisables, par exemple des acrylates ou des méthacrylates afin d'obtenir un latex dont les particules sont de type cœur/écorce.

5 Le latex obtenu est récupéré de manière classique, par exemple par filtration sur tissu.

Généralement les particules de polymères du latex obtenu ont un diamètre de 50 à 400 nm.

Les monomères Z recommandés sont des monomères de type (méth)acrylate d'alkyle, de préférence de type mono(méth)acrylate.

10 Les groupements alkyles sont de préférence des groupements alkyles en C₁-C₁₀, tels que méthyle, éthyle, propyle et butyle.

Parmi les monomères préférés on peut citer les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, propyle et butyle.

15 On peut aussi utiliser des mélanges de ces monomères, en particulier des mélanges de monomères acrylate d'alkyle en C₂-C₁₀ et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₃.

20 Les composés photochromiques organiques convenant pour le procédé de l'invention sont tous composés organiques présentant des propriétés photochromiques. Ces composés sont bien connus dans la technique.

Les composés préférés sont les chromènes et les spiroxazines.

25 Ces chromènes sont décrits entre autres dans les documents US-3,567,605, US-5,066,818, WO-93/17071, WO-94/20869, FR-2.688.782, FR-2.718.447, EP-0.401.958 et EP-0.562915.

Les spiroxazines sont également des composés photochromiques bien connus. De tels composés sont décrits, entre autres, dans les brevets US-5,114,621, EP-0.245.020, JP-A-03,251,587, WO-96/04590 et FR-2.763.070.

30 Le composé photochromique est introduit en quantité suffisante pour obtenir l'effet photochromique recherché dans les films finals de latex.

Les concentrations en composé photochromique varient généralement de 1 à 10% et de préférence de 2 à 7% en poids, par

rapport au poids des monomères polymérisables présents dans le latex.

Pour favoriser la solubilisation du composé photochromique, on peut éventuellement rajouter dans ce mélange une faible
5 quantité d'un solvant du composé photochromique, par exemple de N-méthylpyrrolidone dans le cas des chromènes. La quantité de solvant rajoutée peut aller jusqu'à 5% en poids par rapport au poids des monomères polymérisables présents dans le mélange.

L'agent tensio-actif peut être ionique, non-ionique ou
10 amphotère. Parmi les agents tensio-actifs ioniques, on peut citer le dodécylsulfate de sodium, le dodécylbenzène sulfate de sodium, le sulfonate de sodium, les sulfates d'alcools gras éthoxylés et le bromure de cétyl triméthylammonium (CTAB).

Parmi les tensio-actifs non-ioniques, on peut citer les alcools
15 gras éthoxylés.

On peut évidemment utiliser un mélange d'agents tensio-actifs.

L'agent de stabilisation éventuellement ajouté, peut être tout composé qui stabilise l'émulsion et qui ne nuit pas aux propriétés
20 voulues pour les latex et les films formés à partir de ces latex.

L'agent de stabilisation peut être un n-alcane, un n-alcane halogéné ou un monomère polymérisable ou non, comportant une chaîne grasse tel qu'un alcool gras ou un ester d'alcool gras.

Les agents de stabilisation préférés sont l'hexadécane,
25 l'alcool cétylique et le méthacrylate de stéaryle.

L'agent particulièrement préféré est le méthacrylate de stéaryle car il s'intègre au réseau en raison de la présence de la fonction méthacrylate.

La teneur en agent de stabilisation dans le mélange varie
30 généralement de 0,1 à 10%, de préférence de 2 à 6%, par rapport au poids de monomères polymérisables présents dans le mélange.

L'amorceur de polymérisation peut être tout amorceur classiquement utilisé. Il peut être soluble dans l'eau ou la phase organique.

Les amorceurs solubles dans l'eau utilisés pour la polymérisation des compositions de l'invention sont des sels et composés possédant au moins une fonction hydrophile.

5 Parmi ces sels et composés, on peut citer les persulfates des métaux alcalins et d'ammonium, en particulier les persulfates de sodium ou de potassium, l'eau oxygénée, et le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidino propane).

10 On peut également utiliser des peroxydes partiellement hydrosolubles tels que le peracide succinique et l'hydroperoxyde de t-butyle.

On peut aussi employer des systèmes rédox tels que les persulfates associés à un ion ferreux.

On peut citer également l'hydroperoxyde de cumyle ou l'eau oxygénée, en présence d'ions ferreux, sulfite ou bisulfite.

15 Parmi les amorceurs solubles dans la phase organique on peut citer l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

20 La phase aqueuse de la miniémulsion peut comporter uniquement de l'eau ou elle peut comprendre un mélange d'eau et de solvant approprié, par exemple pour aider la filmification. Lorsqu'un solvant est présent, il peut généralement représenter jusqu'à 10% en poids de la phase aqueuse, de préférence moins de 5% en poids, et mieux encore moins de 2%.

De préférence la phase aqueuse comprend uniquement de l'eau.

25 Dans les exemples suivants, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

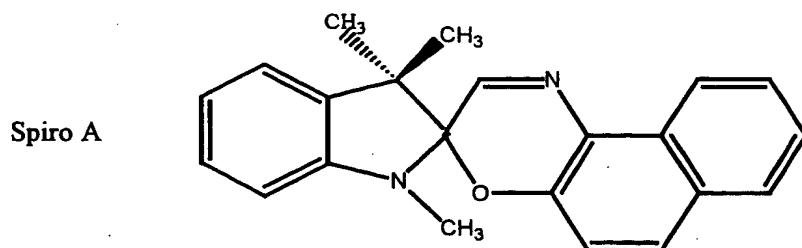
Exemples 1 à 5 et Exemples comparatifs A et B

30 On a préparé les mélanges dont les compositions sont indiquées au tableau (I) en combinant une solution A contenant le monomère polymérisable, l'agent de stabilisation et le composé photochromique à une solution B contenant le tensio-actif et de l'eau.

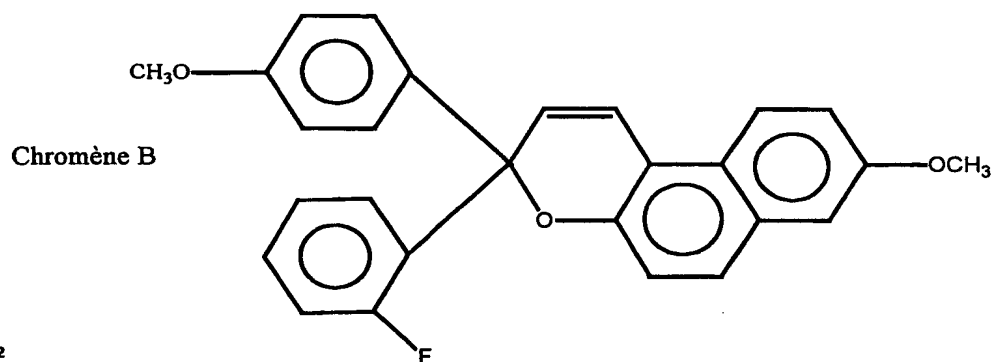
TABLEAU I

| | MELANGE | | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| <u>Monomère</u> <u>polymérisable</u> Méthacrylate de butyle (g) Acrylate de butyle (g) | 46,4 - | - 46,4 | 46,4 - | - 46,4 | 46,4 - | - 46,4 |
| <u>Composé</u> <u>photochromique</u> Spiro A (g) Chromène B (g) | 3,25 - | 3,25 - | - 3,25 | - 3,25 | - 3,25 | 3,25 |
| <u>Tensio-actif</u> Bromure de cétyl Triméthylammonium (g) | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| <u>Agent de stabilisation</u> Méthacrylate de stéaryle (g) | 2,32 | 2,32 | 2,32 | 2,32 | - | - |
| <u>Eau</u> (g) | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 | 73 |

Pour faciliter la solubilisation du chromène B, a on ajouté 3,8% en poids par rapport au poids de monomère de N-méthylpyrrolidone dans la solution A.



5



Les mélanges 1 à 4 sont traités de manière à obtenir une
 10 miniémulsion selon l'invention (Exemples 1 à 5) et les mélanges 5
 et 6 sont traités de manière classique pour obtenir une émulsion
 classique (Exemples comparatifs A et B).

Pour obtenir la miniémulsion selon l'invention, les mélanges
 sont traités en une seule passe dans un microfluidiseur Stansted
 15 Fluid Power LTD, modèle nm-CEN 7400H à une pression de 70
 MPa. Les miniémulsions récupérées en sortie ont un diamètre
 moyen des gouttelettes de 225 nm.

Les émulsions classiques sont obtenues par simple agitation
 mécanique des mélanges 5 et 6.

20 Les émulsions classiques et miniémulsions de l'invention
 sont ensuite transférées dans un réacteur et soumise à un
 dégazage sous azote pendant 30 minutes à 60°C, sous agitation
 avec un agitateur tournant à 250 t/min.

Après dégazage, les gouttelettes des miniémulsions selon
 25 l'invention ont un diamètre moyen de 214 nm.

Dans le cas des émulsions classiques, les gouttelettes ont un diamètre de l'ordre de 1 nm.

On prépare une solution d'amorceur en dissolvant 0,48 g de dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dans 4,8g d'eau et on ajoute en une seule fois cette solution dans le réacteur contenant 103g d'émulsion ou miniémulsion pour initier la réaction de polymérisation, à l'exception de l'exemple 2 dans lequel on a introduit directement la même quantité d'azobisisobutyronitrile (2).

La polymérisation est effectuée à une température de 60°C.

A la fin de la polymérisation (2 h 45), après l'ajout de l'amorceur, on arrête le chauffage et on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante (23°C). Les latex sont alors soutirés à 23°C et filtrés sur tissus.

Les latex des exemples 1 à 5 ont un extrait sec de 37% en poids.

Les latex obtenus par le procédé classique, ont un extrait sec de 40% en poids.

L'extrait sec est mesuré classiquement par séchage du latex dans un dessiccateur jusqu'à poids constant.

Le diamètre moyen des gouttelettes et des particules est déterminé par un Zetasizer (MALVERNE), par diffusion de la lumière.

On a réalisé par dépôt centrifuge [200 t/minute pendant 10 s, puis 1000 t/minute pendant 10 s] des latex précédents sur des verres Sigmal® et séchage en étuve à 50°C, des films transparents, photochromiques, d'épaisseurs 3,7 µm.

On a récupéré les films et on les extrait avec 10 ml d'acétonitrile à 80°C en présence d'un étalon interne Kemix n° 16. Cette extraction s'effectue pendant 20 minutes. Après agitation, la solution est filtrée puis analysée par chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC) en phase inverse. La chromatographie est faite sur colonne Kromasil® C18 (Touzart et Matignon).

Le solvant d'élution est un mélange acétonitrile/eau (80/20) en mode d'élution isocratique ou en mode gradient et la vitesse

d'élution est de 1 ml/minute. Le détecteur utilisé est un détecteur Waters 484 à 230 nm.

Le rendement en composé photochromique est le ratio de la quantité de composé photochromique retrouvé dans le film par rapport à la quantité théorique attendue.

Les résultats sont donnés dans le Tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

| Exemple | Mélange n° | Rendement en composé photochromique (%) |
|---------|------------|---|
| A | 5 | 62 |
| B | 6 | 60 |
| 1 | 1 | 100 |
| 2 | 1* | 100 |
| 3 | 2 | 96 |
| 4 | 3 | 87 |
| 5 | 4 | 89 |

10

* (amorceur AIBN en phase organique)

Les résultats du Tableau II montrent que le procédé de l'invention diminue, voire supprime, la perte de composé photochromique dans le latex, au cours de la synthèse, et ce, quelle que soit la famille de composé photochromique utilisée.

15

Exemple 6

20

On prépare le mélange dont la composition est indiquée ci-après en combinant une solution A contenant le monomère polymérisable, l'agent de stabilisation et le composé photochromique à une solution B contenant les tensio-actifs et de l'eau.

| | |
|---|--------------------|
| <u>Monomère polymérisable</u> Méthacrylate de butyle | 46,4 g |
| <u>Composé photochromique</u> Spiro A | 3,25 g |
| <u>Tensio-actif</u> DISP 3065 DIP 0988 | 1,493 g 0,988 g |
| <u>Agent de stabilisation</u> Méthacrylate de stéaryle | 2,32 g |
| <u>Eau</u> | 50g |

DISP 3065 = DISPONIL A 3065 = mélange d'alcool gras comportant 30 unités éthoxylées

5 DIP 0988 = DISPONIL FES 0988 = $C_{12-14}H_{25-29}(OCH_2CH_2)_{12}OSO_3^- Na^+$ (produits fournis par la société SIDOBRE SINNOVA).

Après dégazage, les gouttelettes de la miniémulsion selon l'invention ont un diamètre moyen de 250 nm.

10 On prépare une solution d'amorceur en dissolvant 0,19 g de persulfate de sodium dans 1,9 g d'eau et on ajoute en une seule fois cette solution dans le réacteur contenant 96 g de miniémulsion pour initier la réaction de polymérisation.

La polymérisation est effectuée à une température de 60°C et on effectue à intervalles réguliers des prélèvements et détermine les teneurs ou extraits secs et le diamètre moyen des particules.

15 Les résultats sont donnés dans le Tableau (III).

TABLEAU III

| Temps de polymérisation (minutes) | Extrait sec (% en poids) | Diamètre moyen particules (nm) |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 30 | 15 | 230 |
| 60 | 28,5 | - |
| 90 | 31,7 | 230 |
| 165 | 31,7 | 240 |

5 A la fin de la polymérisation (2 h 45 après l'ajout de l'amorceur), on arrête le chauffage et on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante (23°C). Le latex est alors soutiré à 23°C et filtré sur tissus.

Le latex présente les caractéristiques suivantes :

10 Extrait sec 36% en poids
Diamètre moyen des particules 230 nm

On obtient ainsi un latex photochromique avec un excellent rendement en composé photochromique en fin de synthèse.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un latex photochromique comprenant:

- 5 (1) la préparation d'un mélange comprenant au moins un monomère organique Z à groupement C=C, polymérisable par voie radicalaire, au moins un composé photochromique organique, au moins un agent tensio-actif, de l'eau et éventuellement un amorceur de polymérisation ;
- 10 (2) le traitement du mélange obtenu à l'étape (1) pour former une miniémulsion comprenant une phase organique dispersée sous forme de gouttelettes ayant un diamètre de 50 à 500 nm, de préférence 50 à 300 nm, dans une phase aqueuse;
- 15 (3) l'addition à la miniémulsion d'un amorceur de polymérisation, si celui-ci n'a pas été introduit lors de l'étape (1), ou d'une quantité supplémentaire d'amorceur par rapport à l'étape (1) ;
- (4) la polymérisation du mélange réactionnel obtenu à l'étape (3), et
- (5) la récupération du latex photochromique.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère organique Z est choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle.

25 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé photochromique est choisi parmi les chromènes et les spirooxazines.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère Z est choisi parmi les méthacrylates d'alkyle et le composé photochromique est choisi parmi les spirooxazines.

30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange de l'étape (1) comprend en outre un agent de stabilisation.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation est choisi parmi les n-alcanes, les n-alcanes halogénés, les alcools gras et les esters d'alcools gras.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation est choisi parmi l'hexadécane, l'alcool cétylique et le méthacrylate de stéaryle.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amorceur est introduit uniquement lors de l'étape (3).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amorceur de polymérisation est soluble dans la phase aqueuse ou la phase organique.

10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'amorceur de polymérisation est l'azobisisobutyronitrile ou le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) ou le persulfate de sodium.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de traitement (2) consiste à faire passer le mélange de l'étape (1) dans un microfluidiseur

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de dégazage de la miniémulsion avant l'addition de l'amorceur.

Dans le cas des émulsions classiques, les gouttelettes ont un diamètre de l'ordre de 1 μm .

On prépare une solution d'amorceur en dissolvant 0,48 g de dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dans 4,8g d'eau et on ajoute en une seule fois cette solution dans le réacteur contenant 103g d'émulsion ou miniémulsion pour initier la réaction de polymérisation, à l'exception de l'exemple 2 dans lequel on a introduit directement la même quantité d'azobisisobutyronitrile (2).

La polymérisation est effectuée à une température de 60°C.

A la fin de la polymérisation (2 h 45), après l'ajout de l'amorceur, on arrête le chauffage et on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante (23°C). Les latex sont alors soutirés à 23°C et filtrés sur tissus.

Les latex des exemples 1 à 5 ont un extrait sec de 37% en poids.

Les latex obtenus par le procédé classique ont un extrait sec de 40% en poids.

L'extrait sec est mesuré classiquement par séchage du latex dans un dessiccateur jusqu'à poids constant.

Le diamètre moyen des gouttelettes et des particules est déterminé par un Zetasizer (MALVERNE), par diffusion de la lumière.

On a réalisé par dépôt centrifuge [200 t/minute pendant 10 s, puis 1000 t/minute pendant 10 s] des latex précédents sur des verres Sigmal® et séchage en étuve à 50°C, des films transparents, photochromiques, d'épaisseurs 3,7 μm .

On a récupéré les films et on les extrait avec 10 ml d'acétonitrile à 80°C en présence d'un étalon interne Kemix n° 16. Cette extraction s'effectue pendant 20 minutes. Après agitation, la solution est filtrée puis analysée par chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC) en phase inverse. La chromatographie est faite sur colonne Kromasil® C18 (Touzart et Matignon).

Le solvant d'élution est un mélange acétonitrile/eau (80/20) en mode d'élution isocratique ou en mode gradient et la vitesse